

**PCT**

OR

ATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELL  
Bureau international

LLE



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08L 95/00, C09D 195/00</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/43341</b> (43) Date de publication internationale: 20 novembre 1997 (20.11.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00811 (22) Date de dépôt international: 6 mai 1997 (06.05.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/05827 10 mai 1996 (10.05.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ANTAR FRANCE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PLANCHE, Jean-Pascal [FR/FR]; Gravetan, F-38540 Saint-Just-Chaleyssin (FR). LACOUR, Claude [FR/FR]; Les Cèdres, 6, rue Lamarck, F-38200 Vienne (FR). TURELLO, Patrick [FR/FR]; Bâtiment D "Le Grillon", F-69340 Francheville (FR). (74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Elf Aquitaine Production, Dépt. Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, PL, SG, SK, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: BITUMEN/POLYMER COMPOSITIONS WITH IMPROVED STABILITY AND THEIR APPLICATION IN CARRYING OUT SURFACING OPERATIONS (54) Titre: COMPOSITIONS BITUME/POLYMER A STABILITE AMELIOREE ET LEUR APPLICATION A LA REALISATION DE REVETEMENTS (57) Abstract <p>The invention discloses bitumen/polymer compositions containing a bitumen or a mixture of bitumens and, reckoned by weight of bitumen, 0.3 % to 20 % of at least one primary polymer selected among certain elastomers and plastomers and 0.01 % to 12 % of at least one olefinic polymer bearing epoxy or COOH groupings. The said compositions are useful, directly or after dilution, to form bitumen/polymer binders for carrying out road surfacing, for coated materials or waterproof coatings.</p> (57) Abrégé <p>Ces compositions bitume/polymère renferment un bitume ou mélange de bitumes et, comptés en poids du bitume, 0,3 % à 20 % d'au moins un polymère primaire choisi parmi certains élastomères et plastomères et 0,01 % à 12 % d'au moins un polymère oléfinique porteur de groupements époxy ou COOH. Lesdites compositions sont utilisables, directement ou après dilution, pour former des liants bitume/polymère pour la réalisation de revêtements superficiels routiers, d'enrobés ou de revêtements d'étanchéité.</p>			

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Compositions bitume/polymère à stabilité améliorée  
et leur application à la réalisation de revêtements

5

L'invention a trait à des compositions bitume/  
polymère ayant une stabilité améliorée se traduisant,  
notamment, par une très bonne aptitude au stockage à chaud  
10 et par d'excellentes propriétés mécaniques. Elle se rapporte  
encore à l'application desdites compositions à la  
réalisation de revêtements et en particulier de revêtements  
superficiels routiers, d'enrobés ou encore de revêtement  
d'étanchéité.

15 Il est connu d'utiliser des compositions  
bitumineuses comme revêtements de surfaces diverses et en  
particulier comme enduits superficiels routiers à condition  
que ces compositions possèdent un certain nombre de qualités  
mécaniques essentielles.

20 Ces qualités mécaniques sont appréciées, en  
pratique, en déterminant, par des essais normalisés, une  
série de caractéristiques mécaniques, dont les plus  
utilisées sont les suivantes :

- température de ramollissement (en abrégé TBA),  
25 exprimée en °C et déterminée par l'essai Bille et Anneau  
défini par la norme NF T 66008,

- point de fragilité ou point de Fraass, exprimé en  
°C et déterminé selon la norme IP 80/53,

- pénétrabilité, exprimée en 1/10 de mm et  
30 déterminée selon la norme NF T 66004,

- caractéristiques rhéologiques en traction  
déterminées selon la norme NF T 46002 et comportant les  
grandeurs :

- 35 . contrainte au seuil  $\sigma_s$  en bars,
- . allongement au seuil  $\varepsilon_s$  en %,
- . contrainte à la rupture  $\sigma_r$  en bars,
- . allongement à la rupture  $\varepsilon_r$  en %.

En général, les bitumes conventionnels ne présentent pas simultanément l'ensemble des qualités requises et l'on sait depuis longtemps que l'addition de polymères variés à ces bitumes conventionnels permet de modifier favorablement les propriétés mécaniques desdits bitumes et de former des compositions bitume/polymère ayant des qualités mécaniques améliorées par rapport à celles des bitumes seuls.

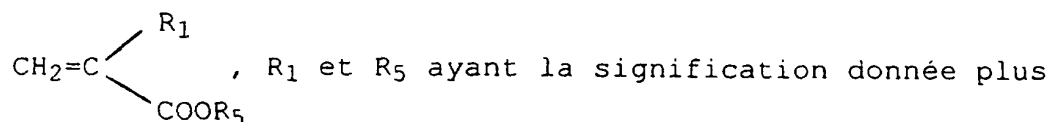
Les polymères susceptibles d'être ajoutés aux bitumes peuvent être des élastomères tels que polyisobutylène, polyisoprène, polybutadiène, polychloroprène, caoutchouc butyle, copolymères statistiques éthylène/propylène (EP), terpolymères statistiques éthylène/propylène/diène (EPDM), polynorbornène ou encore des plastomères tels que polypropylène, polyéthylènes, copolymères éthylène/acétate de vinyle, copolymères éthylène/acrylate de méthyle, copolymères éthylène/acrylate de butyle.

Les compositions bitume/polymère à base d'un bitume ou mélange de bitumes et d'un ou plusieurs polymères du type précité ont une stabilité limitée au stockage. Il se produit assez rapidement une démixtion entre la phase bitumineuse et la phase polymère, avec comme conséquence une dégradation des propriétés physicomécaniques desdites compositions au bout d'un temps relativement réduit de stockage.

On a trouvé que l'incorporation de polymères oléfiniques porteurs de groupements fonctionnels époxy ou COOH à des compositions bitume/polymère, constituées d'un bitume ou mélange de bitumes et d'un ou plusieurs polymères tels que précités, améliorerait notablement la stabilité desdites compositions au stockage et par la même assurait le maintien voire même une amélioration de leurs caractéristiques physicomécaniques.

L'invention a pour objet des compositions bitume/polymère, à stabilité améliorée, comportant un bitume ou mélange de bitumes et, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,3 % à 20 % et plus particulièrement 0,5 % à 10 % d'au moins un polymère primaire choisi dans le groupe formé par les homopolymères de diènes conjugués, les

copolymères de diènes conjugués entre eux, les polynorbornènes, les polyisobutylènes, le caoutchouc butyle, les homopolymères d'oléfinés en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, les copolymères d'éthylène et de propylène, les terpolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène ou d'une alpha-oléfine en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> et les copolymères d'éthylène et d'au moins un monomère A de formule  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ , où R<sub>1</sub> désigne H, CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et R<sub>2</sub> représente un radical -COOR<sub>5</sub>, -OR<sub>5</sub>, -OOCR<sub>6</sub> ou phényle avec R<sub>5</sub> désignant un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> et de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et R<sub>6</sub> représentant H ou un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, lesdites compositions se caractérisant en ce qu'elles renferment en outre, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,01 % à 12 % et de préférence 0,1 % à 5 % d'un polymère oléfinique à groupements fonctionnels époxy ou COOH choisis parmi les copolymères renfermant, en poids, x % de motifs issus de l'éthylène ou du propylène, y % de motifs issus d'un ou plusieurs monomères A précités, z % de motifs issus d'au moins un monomère B de formule  $\text{R}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_4 \end{smallmatrix}$  et v % de motifs issus d'un ou plusieurs monomères C différents des monomères A et B, avec R<sub>1</sub> désignant H, CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub> désignant H, COOH ou COOR<sub>5</sub>, R<sub>4</sub> représentant un radical -COOH, -COO-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> ou -O-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> étant un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> et de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et x, y, z et v représentant des nombres tels que  $40 \leq x \leq 99,9$ ,  $0 \leq y \leq 50$ ,  $0,1 \leq z \leq 20$  et  $0 \leq v \leq 15$  avec  $x+y+z+v = 100$ , à l'exclusion des compositions bitume/polymère ci-dessus, qui renferment, en poids du bitume ou mélange de bitumes, soit (i) 0,1% à 10% de copolymère oléfinique à groupements époxy et, simultanément, comme polymères primaires, 0,1% à 10% d'un copolymère d'éthylène et d'un monomère ayant la formule



haut, 0% à 10% d'un élastomère thermoplastique D et 0% à 10% d'un copolymère EVA ou bien (ii) 0,5% à 4% de copolymère oléfinique à groupements époxy et, simultanément à titre de

polymères primaires utilisés conjointement, 2% à 6% d'un élastomère thermoplastique D et 0,5% à 5% d'un copolymère EVA, l'élastomère D étant choisi parmi les polybutènes, les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères éthylène/propylène, les copolymères éthylène/ butène et les copolymères éthylène/diènes.

De préférence, dans les copolymères précités x, y, z et v sont tels que  $50 \leq x \leq 99,5$ ,  $0 \leq y \leq 40$ ,  $0,5 \leq z \leq 15$  et  $0 \leq v \leq 10$  avec  $x+y+z+v = 100$ .

10 Les monomères A de formule  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ , qui fournissent, dans le copolymère les contenant, des motifs  $\left[ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix} \right]$ , sont en particulier choisis parmi le formiate de vinyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les éthers de vinyle  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{R}_5$  où  $\text{R}_5$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$  et de préférence en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, les acrylates et méthacrylates d'alkyle respectivement de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_5$  et  $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOR}_5$  où  $\text{R}_5$  a la signification donnée ci-dessus.

20 Les monomères B de formule  $\text{R}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_4 \end{smallmatrix}$ , qui fournissent dans le copolymère oléfinique fonctionnalisé des motifs  $\left[ \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} & \text{R}_1 \\ | & | \\ \text{R}_3 & \text{R}_4 \end{smallmatrix} \right]$ , sont en particulier choisis parmi l'acide maléique et son anhydride, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les maléates acides d'alkyle de formule  $\text{HOOC}-\text{CH} = \text{CH}-\text{COOR}_7$  où  $\text{R}_7$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, les acrylates et méthacrylates de glycidyle de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2}$ , et  $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2}$  respectivement, l'alcool vinylique et le vinyléther de glycidyle de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2}$

Les monomères C dont la présence dans le copolymère oléfinique est facultative, sont des monomères polymérisables par voie radicalaire différents des monomères A et B, comme, par exemple, CO, SO<sub>2</sub> et acrylonitrile.

5 En particulier, les copolymères oléfiniques porteurs de groupements fonctionnels époxy ou COOH sont choisis parmi :

(a) les copolymères statistiques d'éthylène et d'un monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 80 % à 99,7 % et de préférence 85 % à 10 99,5 % d'éthylène ;

(b) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'un monomère A choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle à reste alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, et d'un monomère B 15 choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus du monomère A et 0,5 % à 15 % de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ; et

(c) les copolymères résultant du greffage d'un monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, sur un substrat consistant en un polymère choisi parmi les polyéthylènes, notamment polyéthylènes basse densité, les 25 polypropylènes et les copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'éthylène et d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, qui renferment, en poids, 40 % à 99,7 % et de préférence 50 % à 99 % 30 d'éthylène, lesdits copolymères greffés renfermant, en poids 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus du monomère B.

Sont particulièrement préférés, les copolymères oléfiniques à groupements fonctionnels époxy ou COOH choisis parmi :

(i) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  tel que méthyle, éthyle, butyle, et d'anhydride maléique, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et 0,5 % à 15 % de motifs issus de l'anhydride maléique, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;

(ii) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  tel que méthyle, éthyle, butyle, et d'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et 0,5 % à 15 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;

(iii) les polyéthylènes basse densité greffés anhydride maléique et les polypropylènes greffés anhydride maléique, qui renferment, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus de l'anhydride maléique ;

(iv) les polyéthylènes basse densité greffés acrylate ou méthacrylate de glycidyle et les polypropylènes greffés acrylate ou méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus du dérivé glycidyle.

Avantageusement, les copolymères oléfiniques porteurs de groupements fonctionnels époxy ou COOH, utilisés pour produire la composition bitume/polymère, ont des masses moléculaires telles que l'indice de fluidité desdits copolymères, déterminé selon la norme ASTM D 1238 (essai réalisé à 190°C sous une charge de 2,16 kg), a une valeur, exprimée en grammes par 10 minutes, comprise entre 0,3 et 3000 et de préférence entre 0,5 et 900.

Le bitume ou mélange de bitumes, que l'on utilise pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, est choisi avantageusement parmi les divers bitumes qui



possèdent une viscosité cinématique à 100°C comprise entre  $0,5 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s et  $3 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>/s et de préférence entre  $1 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s et  $2 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup>/s. Ces bitumes peuvent être des bitumes de distillation directe ou de distillation sous  
5 pression réduite ou encore des bitumes soufflés ou semi-soufflés, des résidus de désasphaltage au propane ou au pentane, des résidus de viscoréduction, voire même certaines coupes pétrolières ou des mélanges de bitumes et de distillats sous vide ou encore des mélanges d'au moins deux  
10 des produits venant d'être énumérés. Avantageusement, le bitume ou mélange de bitumes utilisé dans le procédé selon l'invention, outre une viscosité cinématique comprise dans les intervalles précités, présente une pénétrabilité à 25°C, définie suivant la norme NF T 66004, comprise entre 5 et 800  
15 et de préférence entre 10 et 400.

Le polymère primaire peut être en particulier tel que polybutadiène, polyisoprène, polychloroprène, copolymères butadiène/isoprène, polynorbornène, polyisobutylène, caoutchouc butyle, polyéthylène haute  
20 densité, polyéthylène basse densité, polypropylène, polybutène, copolymères statistiques éthylène/propylène (EP), terpolymères statistiques éthylène/propylène/diène (EPDM), copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), copolymères éthylène/acrylate d'un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>,  
25 notamment copolymères éthylène/acrylate de méthyle et copolymères éthylène/acrylate de butyle, et copolymères éthylène/méthacrylate d'un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, notamment copolymères éthylène/méthacrylate d'éthyle et copolymères éthylène/méthacrylate de butyle, copolymères  
30 éthylène/styrène, copolymères éthylène/butène/styrène.

Le cas échéant, au moins une partie du polymère primaire peut être constituée de déchets broyés dudit polymère.

La composition bitume/polymère est préparée en  
35 mettant en contact le ou les polymères primaires et le ou les polymères oléfiniques fonctionnalisés à groupements époxy ou COOH avec le bitume ou mélange de bitumes, dans des proportions choisies dans les intervalles définis

précédemment, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, pendant une durée d'au moins 10 minutes, généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes à  
5 quelques heures et, par exemple, de 10 minutes à 8 heures et plus particulièrement de 10 minutes à 5 heures pour former une masse homogène constituant la composition bitume/polymère. Le polymère primaire peut être incorporé au bitume ou mélange de bitumes avant ou après le polymère  
10 oléfinique à groupements époxy ou COOH, une incorporation simultanée pouvant être également envisagée.

Au cours de sa constitution, la composition bitume/polymère peut être encore additionnée de 1 % à 40 % et plus particulièrement de 2 % à 30 %, en poids du bitume,  
15 d'un agent fluxant, qui peut consister, notamment, en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé plus spécialement entre 150°C et 400°C. Cette huile  
20 hydrocarbonée, qui peut être notamment une coupe pétrolière de caractère aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphténo-aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphténo-paraffinique, une coupe pétrolière de caractère paraffinique, une huile de houille ou encore une huile  
25 d'origine végétale, est suffisamment "lourde" pour limiter l'évaporation au moment de son addition au bitume et en même temps suffisamment "légère" pour être éliminée au maximum après répandage de la composition bitume/polymère la contenant, de manière à retrouver les mêmes propriétés  
30 mécaniques qu'aurait présentées, après répandage à chaud, la composition bitume/polymère préparée sans utiliser d'agent fluxant. L'agent fluxant peut être ajouté au milieu réactionnel que l'on forme à partir du bitume, de l'élastomère réticulable au soufre et de l'agent de couplage  
35 donneur de soufre, à un moment quelconque de la constitution dudit milieu réactionnel, la quantité d'agent fluxant étant choisie, dans les intervalles définis plus haut, pour être compatible avec l'usage final désiré sur le chantier.

Le milieu à base de bitume ou mélange de bitumes, de polymère ou polymères primaires, de polymère(s) oléfinique(s) porteur(s) de groupements époxy ou COOH et éventuellement d'agent fluxant, qui donne naissance à la composition bitume/polymère, peut encore renfermer un ou plusieurs additifs non polymères susceptibles de réagir avec les groupements époxy ou COOH du polymère oléfinique fonctionnalisé. Ces additifs réactifs peuvent être en particulier des amines, notamment polyamines, primaires ou secondaires, des alcools, notamment polyols, des acides, notamment polyacides, ou encore des sels métalliques.

Des additifs réactifs du type amine sont, par exemple, des diamines aromatiques telles que diamino-1, 4 benzène, diamino-2, 4 toluène, diaminonaphtalène, bis(amino-4 phényle) sulfone, bis (amino-4 phényle) éther, bis (amino-4 phényle) méthane, des diamines aliphatiques ou cycloaliphatiques telles que celles de formule  $H_2N - R_{13} - NH_2$  où  $R_{13}$  désigne un radical alkylène en  $C_2$  à  $C_{12}$  ou cycloalkylène en  $C_6$  à  $C_{12}$ , par exemple éthylènediamine, diaminopropane, diaminobutane, diaminohexane, diaminooctane, diaminodécane, diaminododécane, diaminocyclohexane, diaminocyclooctane, diaminocyclododécane, des polyéthylènepolyamines ou polypropylènepolyamines telles que diéthylènetriamine, triéthylènetétramine, tétraéthylènepentamine, dipropylènetriamine, ou encore des amines ou polyamines grasses, c'est-à-dire des amines ou polyamines renfermant un radical alkyl ou alkényle en  $C_{12}$  à  $C_{18}$  relié à l'atome d'azote d'un groupement amine.

Des additifs réactifs du type alcool sont, en particulier, des polyols tels que diols ou triols et notamment des diols de formule  $HO - R_{14} - OH$ , où  $R_{14}$  désigne un radical hydrocarboné, notamment un radical alkylène en  $C_2$  à  $C_{18}$ , arylène en  $C_6$  à  $C_8$  et cycloalkylène en  $C_6$  à  $C_8$ , et des polyétherdiols de formule  $HO [C_q H_{2q} O]_r H$  où  $q$  est un nombre allant de 2 à 6 et notamment égal à 2 ou 3 et  $r$  est un nombre au moins égal à 2 et par exemple allant de 2 à 20. Des exemples de tels polyols sont tels que éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol, diéthylène glycol,

triéthylène glycol, tétraéthylène glycol, hexanediol, octane diol.

Des additifs réactifs du type acide sont, en particulier, des polyacides de formule  $\text{HOOC} - \text{R}_{14} - \text{COOH}$ , où  
5  $\text{R}_{14}$  a la signification donnée plus haut. Des exemples de tels polyacides sont tels que acide phtalique, acide téréphtalique, acide malonique, acide succinique, acide adipique, acide glutarique.

Des additifs réactifs du type sel métallique sont,  
10 en particulier, des composés tels que hydroxydes, oxydes, alcoolates, carboxylates comme formiates et acétates, méthoxydes, éthoxydes, nitrites, carbonates et bicarbonates de métaux des groupes I, II, III et VIII du Tableau Périodique des Éléments, notamment Na, K, Li, Mg, Ca, Cd,  
15 Zn, Ba, Al, Fe.

La quantité de l'additif réactif ou des additifs réactifs, que l'on incorpore au milieu réactionnel donnant naissance aux compositions bitume/polymère, peut aller de 0,01 % à 10 % et plus particulièrement de 0,05 % à 5 % du  
20 poids de bitume présent dans ledit milieu réactionnel.

Outre les additifs réactifs et l'agent de fluxage, on peut encore incorporer aux compositions bitume/polymère, à un moment quelconque de leur constitution, des additifs conventionnellement utilisés dans les compositions  
25 bitume/polymère tels que promoteurs d'adhésion de la composition bitume/polymère aux surfaces minérales ou encore des charges comme le talc, le noir de carbone, les pneus usagés réduits en poudrette.

Lorsque la composition bitume/polymère renferme un  
30 agent fluxant consistant en une huile hydrocarbonée telle que définie plus haut, on peut produire ladite composition bitume/polymère en incorporant le polymère oléfinique porteur de groupements époxy ou COOH et le polymère primaire au bitume ou mélange de bitumes sous la forme d'une solution  
35 mère de ces polymères dans l'huile hydrocarbonée constituant l'agent fluxant.

La solution mère est préparée par mise en contact des ingrédients la composant, à savoir huile hydrocarbonée

servant de solvant, polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH ou/et polymère primaire et, le cas échéant additif réactif, à des températures comprises entre 10°C et 170°C et plus particulièrement entre 40°C et 120°C et sous agitation, pendant une durée suffisante, par exemple comprise entre 10 minutes et 2 heures, pour obtenir une dissolution complète des ingrédients dans l'huile hydrocarbonée.

Les concentrations respectives des divers ingrédients, notamment polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH, polymère primaire et, le cas échéant, additif réactif dans la solution mère peuvent varier assez largement en fonction, notamment, de la nature de l'huile hydrocarbonée utilisée pour dissoudre lesdits ingrédients. Ainsi, les quantités respectives de polymère oléfinique fonctionnalisé et de polymère primaire peuvent représenter avantageusement 1 % à 20 % et 5 % à 30 % en poids de l'huile hydrocarbonée.

Pour préparer les compositions bitume/polymère en faisant appel à la technique de la solution mère, on mélange la solution mère renfermant le polymère oléfinique fonctionnalisé et le polymère primaire et, le cas échéant les additifs réactifs avec le bitume ou mélange de bitumes, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, ceci étant réalisé, par exemple, en incorporant la solution mère au bitume ou mélange de bitumes maintenu sous agitation aux températures entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 120°C et 190°C, puis on maintient le mélange résultant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 100°C et 190°C, par exemple aux températures utilisées pour réaliser le mélange de la solution mère avec le bitume, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, et généralement allant de 10 minutes à 2 heures, pour former un produit de réaction constituant la composition bitume/polymère.

La quantité de solution mère mélangée au bitume ou mélange de bitumes est choisie pour fournir les quantités

désirées, par rapport au bitume, de polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH et de polymère primaire, lesdites quantités étant dans les fourchettes définies précédemment.

Les compositions bitume/polymère à stabilité  
5 améliorée selon l'invention peuvent être utilisées telles  
quelles ou bien diluées avec des proportions variables d'un  
bitume ou mélange de bitumes ou d'une composition selon  
l'invention ayant des caractéristiques différentes pour  
constituer des liants bitume/polymère ayant une teneur  
10 choisie en polymères, qui peut être soit égale (composition  
non diluée) ou bien inférieure (composition diluée) à la  
teneur en polymères des compositions bitume/polymère  
initiales correspondantes. La dilution des compositions  
bitume/polymère selon l'invention avec le bitume ou mélange  
15 de bitumes ou avec une composition selon l'invention de  
caractéristiques différentes peut être réalisée soit  
directement à la suite de l'obtention desdites compositions,  
lorsqu'une utilisation quasi immédiate des liants  
bitume/polymère résultants est requise, ou bien encore après  
20 une durée de stockage plus ou moins prolongée des  
compositions bitume/polymère, lorsqu'une utilisation  
différée des liants bitume/polymère résultants est  
envisagée. Le bitume ou mélange de bitumes utilisé pour la  
dilution d'une composition bitume/polymère selon l'invention  
25 peut être choisi parmi les bitumes définis précédemment,  
comme convenant à la préparation des compositions  
bitume/polymère.

La dilution d'une composition bitume/polymère par un  
bitume ou mélange de bitumes ou par une seconde composition  
30 selon l'invention à teneur plus faible en polymères, pour  
former un liant bitume/polymère à teneur choisie en  
polymères inférieure à celle de la composition  
bitume/polymère à diluer, est généralement réalisée en  
mettant en contact, sous agitation et à des températures  
35 comprises entre 100°C et 230°C et plus particulièrement  
entre 120°C et 190°C, des proportions convenables de la  
composition bitume/polymère à diluer et de bitume ou mélange

de bitumes ou de seconde composition bitume/polymère selon l'invention.

Les liants bitume/polymère consistant en les compositions bitume/polymère selon l'invention ou résultant de la dilution desdites compositions par un bitume ou mélange de bitumes ou par une autre composition bitume/polymère selon l'invention, jusqu'à la teneur désirée en polymère(s) dans lesdits liants, sont applicables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la réalisation de revêtements routiers du type enduit superficiel, à la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore à la réalisation de revêtements d'étanchéité.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Dans ces exemples, les quantités et pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire.

En outre, les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bitumes ou des compositions bitume/polymère auxquelles on fait référence dans lesdits exemples, à savoir pénétrabilité et point de ramollissement Bille et Anneau, sont celles définies précédemment.

#### EXEMPLES 1 A 6 :

On préparait des compositions bitume/polymère témoins (exemples 1, 2 et 3), ainsi que des compositions bitume/polymère selon l'invention (exemples 4, 5 et 6), pour en évaluer et comparer les caractéristiques physicomécaniques.

On opérait dans les conditions suivantes :

#### Exemple 1 (témoin) :

Dans un réacteur maintenu à 175°C et sous agitation, on introduisait 965 parties d'un bitume ayant une pénétrabilité, déterminée selon les modalités de la norme NF T 66004, dans l'intervalle 50/70, ainsi que 35 parties d'un copolymère statistique éthylène/acétate de vinyle renfermant 18 % d'acétate de vinyle et possédant un indice de fluidité, déterminé selon la norme ASTM D 1238, ayant une valeur égale à 150 g par 10 minutes. Le contenu du réacteur

était ensuite maintenu à 175°C, sous agitation, pendant une durée de 2,5 heures pour produire la composition bitume/polymère.

Exemple 2 (témoin) :

5 On opérait comme décrit dans l'exemple 1, en remplaçant toutefois le copolymère éthylène/acétate de vinyle par 20 parties d'un polynorbornène de masse moléculaire supérieure à  $2 \times 10^6$  (polynorbornène NORSOREX d'ELF ATOCHEM) et en utilisant 980 parties de bitume.

10 Exemple 3 (témoin) :

On opérait comme décrit dans l'exemple 1, en remplaçant toutefois le copolymère éthylène/acétate de vinyle par un polyéthylène basse densité possédant un indice de fluidité, déterminé comme indiqué dans l'exemple 1, ayant  
15 une valeur égale à 1,2 g par 10 minutes.

Exemple 4 (selon l'invention) :

Dans un réacteur maintenu à 175°C et sous agitation, on introduisait 950 parties du bitume utilisé dans l'exemple 1, ainsi que 35 parties du copolymère  
20 éthylène/acétate de vinyle utilisé dans l'exemple 1 et 15 parties d'un terpolymère éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle renfermant 24 % d'acrylate de méthyle et 8 % de méthacrylate de glycidyle et possédant un indice de fluidité (norme ASTM D 1238) ayant une valeur  
25 égale à 6 g par 10 minutes. Le contenu du réacteur était ensuite maintenu à 175°C, sous agitation, pendant une durée de 2,5 heures pour former la composition bitume/polymère selon l'invention.

Exemple 5 (selon l'invention) :

30 On opérait comme décrit dans l'exemple 4, en remplaçant toutefois le copolymère éthylène/acétate de vinyle par 20 parties du polynorbornène employé dans l'exemple 2 et en utilisant 972,5 parties de bitume et 7,5 parties du terpolymère éthylène/acrylate de  
35 méthyle/méthacrylate de glycidyle.

Exemple 6 (selon l'invention) :

On opérait comme décrit dans l'exemple 4, en remplaçant toutefois le copolymère éthylène/acétate de



vinyle par le polyéthylène basse densité utilisé dans l'exemple 3.

Pour chacune des compositions obtenues comme indiqué dans les exemples 1 à 6, on a déterminé la pénétrabilité à 25°C (Pen) et la température de ramollissement Bille et Anneau (TBA).

En outre, un essai de stabilité au stockage à 180°C pendant 3 jours a été réalisé sur chacune des compositions bitume/polymère obtenue. Cet essai consiste à remplir un tube en aluminium, type "tube dentifrice", au moyen de la composition à étudier et à maintenir le tube renfermant la composition à la température de 180°C pendant la durée choisie pour le stockage, à savoir 3 jours. A la fin de ladite durée, le tube est refroidi, puis il est coupé en trois parties ayant sensiblement même longueur. On détermine alors la pénétration à 25°C et la température de ramollissement de la composition dans chacune des parties haute (tiers supérieur) et basse (tiers inférieur) du tube. La différence (Delta X) entre les valeurs de la caractéristique X dans la partie haute et la partie basse du tube donne une indication de la stabilité de la composition bitume/polymère. La composition est d'autant plus stable que la différence "Delta X" est plus faible.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Dans ce tableau, les sigles BT, EVA, PNB, PEBD et TPO ont les significations suivantes :

- BT : bitume non modifié de pénétrabilité dans l'intervalle 50/70 utilisé dans les divers exemples ;
- EVA : copolymère statistique éthylène/acétate de vinyle utilisé dans les exemples 1 et 4 ;
- PNB : polynorbornène utilisé dans les exemples 2 et 5 ;
- PEBD : polyéthylène basse densité utilisé dans les exemples 3 et 6 ;
- TPO : terpolymère éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle utilisé dans les exemples 4, 5 et 6.

Les teneurs des compositions en EVA, PNB, PEBD et TPO sont exprimées en pourcentages pondéraux des quantités globales de bitume et polymère(s).

5

Tableau

Exemples	BT	1	2	3	4	5	6
EVA (%)		3,5			3,5		
PNB (%)			2			2	
PEBD (%)				3,5			3,5
TPO (%)					1,5	0,75	1,5
Pen (1/10 mm)	68	48	45	50	54	50	53
TBA (°C)	49	56	62	59	59	70	63
STOCKAGE A 180°C PENDANT 3 JOURS							
Pen Haut (1/10 mm)	68	83	70	100	54	52	52
Pen Bas (1/10 mm)	68	42	30	30	53	50	50
Delta Pen (1/10 mm)	0	41	40	70	1	2	2
TBA Haut (°C)	49	59	65	62	57	71	63
TBA Bas (°C)	49	55	56	50	58	69	61
Delta TBA (°C)	0	4	9	12	-1	2	2

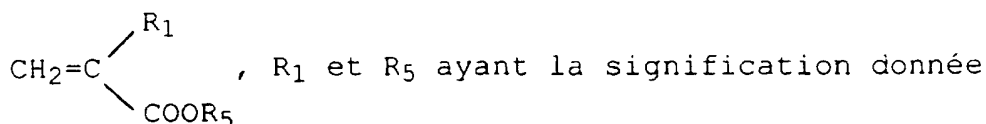
Au vu des résultats présentés dans le tableau, il apparaît que :

- 10        - le bitume de base est stable comme attendu ;
- les compositions bitume/polymère à base d'un bitume et d'un polymère primaire sont toutes instables au stockage (exemples 1 à 3), la composition bitume/polymère renfermant du polyéthylène (exemple 3) étant la plus
- 15 instable.
- les compositions bitume/polymère selon l'invention à base d'un bitume, d'un polymère primaire et d'un polymère oléfinique fonctionnalisé, ici par des groupements époxy (exemples 4 à 6) sont notablement plus stables que les
- 20 compositions bitume/polymère témoins (exemples 1 à 3).

REVENDICATIONS

- 1 - Compositions bitume/polymère, à stabilité améliorée, comportant un bitume ou mélange de bitumes et, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes, 0,3 % à 20 %
- 5 d'au moins un polymère primaire choisi dans le groupe formé par les homopolymères de diènes conjugués, les copolymères de diènes conjugués entre eux, les polynorbornènes, les polyisobutylènes, le caoutchouc butyle, les homopolymères d'oléfinés en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, les
- 10 copolymères d'éthylène et de propylène, les terpolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène ou d'une alpha-oléfine en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> et les copolymères d'éthylène et d'au moins un monomère A de formule  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ , où R<sub>1</sub> désigne H, CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et R<sub>2</sub> représente
- 15 un radical -COOR<sub>5</sub>, -OR<sub>5</sub>, -OOCR<sub>6</sub> ou phényle avec R<sub>5</sub> désignant un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> et R<sub>6</sub> représentant H ou un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, lesdites compositions se caractérisant en ce qu'elles renferment en outre, comptés en poids du bitume ou mélange de bitumes,
- 20 0,01 % à 12 % d'un polymère oléfinique à groupements fonctionnels époxy ou COOH choisis parmi les copolymères renfermant, en poids, x % de motifs issus de l'éthylène ou du propylène, y % de motifs issus d'un ou plusieurs monomères A précités, z % de motifs issus
- 25 d'au moins un monomère B de formule  $\text{R}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_4 \end{smallmatrix}$  et v % de motifs issus d'un ou plusieurs monomères C différents des monomères A et B, avec R<sub>1</sub> ayant la signification précitée, R<sub>3</sub> représentant H, -COOH ou -COOR<sub>5</sub>, R<sub>4</sub> étant un radical -COOH, -COO-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> ou
- 30  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ , R<sub>5</sub> étant un radical alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> et
- x, y, z et v représentant des nombres tels que  $40 \leq x \leq 99,9$ ,  $0 \leq y \leq 50$ ,  $0,1 \leq z \leq 20$ ,  $0 \leq v \leq 15$  avec  $x+y+z+v = 100$ , à l'exclusion des compositions bitume/polymère ci-dessus, qui referment, en poids du
- 35 bitume ou mélange de bitumes, soit (i) 0,1% à 10% de copolymère oléfinique à groupements époxy et,

simultanément, comme polymères primaires, 0,1% à 10% d'un copolymère d'éthylène et d'un monomère de formule



5

plus haut, 0% à 10% d'un élastomère thermoplastique D et 0% à 10% d'un copolymère EVA ou bien (ii) 0,5% à 4% de copolymère oléfinique à groupements époxy et, à titre de polymères primaires utilisés conjointement, 2% à 6% d'un élastomère thermoplastique D et 0,5% à 5% d'un copolymère EVA, l'élastomère D étant choisi parmi les polybutènes, les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères éthylène/propylène, les copolymères éthylène/ butène et les copolymères éthylène/diènes.

10

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que leur teneur en polymère primaire représente 0,5 % à 10 % du poids de bitume ou mélange de bitumes.

15

3 - Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que leur teneur en polymère oléfinique à groupements fonctionnels époxy ou COOH représente 0,1 % à 5 % du poids de bitume ou mélange de bitumes.

20

4 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que, dans le polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH, les teneurs x, y, z et v sont telles que  $50 \leq x \leq 99,5$ ,  $0 \leq y \leq 40$ ,  $0,5 \leq z \leq 15$  et  $0 \leq v \leq 10$  avec  $x+y+z+v = 100$ .

25

5 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que les monomères A sont choisis parmi le formiate de vinyle, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les éthers de vinyle  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{R}_5$ , les acrylates d'alkyle de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_5$  et les méthacrylates d'alkyle de formule  $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOR}_5$ ,  $\text{R}_5$  étant un radical alkyle en

30

$\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$  et de préférence en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , notamment méthyle, éthyle, propyle, butyle.

35

- 6 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que les monomères B sont choisis parmi l'acide maléique et son anhydride, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les maléates acides d'alkyle de formule  $\text{HOOC-CH=CH-COOR}_7$  où  $\text{R}_7$  est un radical alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle et le vinyléther de glycidyle.
- 7 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que les monomères C sont choisis parmi  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  et acrylonitrile.
- 8 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que les polymères oléfiniques à groupements époxy ou  $\text{COOH}$  sont choisis dans le groupe consistant en :
- (a) les copolymères statistiques d'éthylène et d'un monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 80 % à 99,7 % et de préférence 85 % à 99,5 % d'éthylène ;
- (b) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'un monomère A choisi parmi l'acétate de vinyle et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle à reste alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, et d'un monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus du monomère A et 0,5 % à 15 % de motifs issus du monomère B, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ; et
- (c) les copolymères résultant du greffage d'un monomère B choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou son anhydride, l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, sur un substrat consistant en un

polymère choisi parmi les polyéthylènes, notamment polyéthylènes basse densité, les polypropylènes et les copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'éthylène et d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, qui renferment, en poids, 40 % à 99,7 % et de préférence 50 % à 99 % d'éthylène, lesdits copolymères greffés renfermant, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus du monomère B.

9 - Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que les polymères oléfiniques à groupements époxy ou COOH sont choisis parmi :

(i) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> tel que méthyle, éthyle, butyle, et d'anhydride maléique, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et 0,5 % à 15 % de motifs issus de l'anhydride maléique, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;

(ii) les terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle à reste alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> tel que méthyle, éthyle, butyle, et d'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, qui renferment, en poids, 0,5 % à 40 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et 0,5 à 15 % de motifs issus d'acrylate ou méthacrylate de glycidyle, le reste étant formé de motifs issus de l'éthylène ;

(iii) les polyéthylènes basse densité greffés anhydride maléique et les polypropylènes greffés anhydride maléique, qui renferment, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus de l'anhydride maléique ; et

(iv) les polyéthylènes basse densité greffés acrylate ou méthacrylate de glycidyle et les polypropylènes greffés acrylate ou méthacrylate de glycidyle, qui

renferment, en poids, 0,5 % à 15 % de motifs greffés issus du dérivé glycidyle.

- 10 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que les polymères oléfiniques à groupements époxy ou COOH possèdent un indice de fluidité, déterminé selon la norme ASTM D 1238, ayant une valeur, exprimée en grammes par 10 minutes, comprise entre 0,3 et 3000 et de préférence entre 0,5 et 900.
- 11 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que le bitume ou mélange de bitumes est choisi parmi les bitumes ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre  $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  et de préférence entre  $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ .
- 12 - Compositions selon la revendication 11, caractérisées en ce que le bitume ou mélange de bitumes présente une pénétrabilité à 25°C, définie selon la norme NF T 66004, comprise entre 5 et 800 et de préférence entre 10 et 400.
- 13 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisées en ce que le polymère primaire est choisi parmi polybutadiène, polyisoprène, polychloroprène, copolymères butadiène/isoprène, polynorbornène, polyisobutylène, caoutchouc butyle, polyéthylène haute densité, polyéthylène basse densité, polypropylène, polybutène, copolymères statistiques éthylène/propylène (EP), terpolymères statistiques éthylène/propylène/diène (EPDM), copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), copolymères éthylène/acrylate d'un alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , notamment copolymères éthylène/acrylate de méthyle et copolymères éthylène/acrylate de butyle, et copolymères éthylène/méthacrylate d'un alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , notamment copolymères éthylène/méthacrylate d'éthyle et copolymères éthylène/méthacrylate de butyle, copolymères éthylène/styrène et copolymères éthylène/butène/styrène.

- 14 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues en mettant en contact le ou les polymères primaires et le ou les polymères oléfiniques à groupements époxy ou COOH avec le bitume ou mélange de bitumes, dans les proportions choisies, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, pendant une durée d'au moins 10 minutes, en particulier de 10 minutes à 8 heures et plus particulièrement de 10 minutes à 5 heures, pour former une masse homogène constituant la composition bitume/polymère.
- 15 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisées en ce qu'elles renferment, en outre, 1 % à 40 % et plus particulièrement 2 % à 30 %, en poids du bitume ou mélange de bitumes, d'un agent fluxant.
- 16 - Compositions selon la revendication 15, caractérisées en ce que l'agent fluxant consiste en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et 600°C et situé plus spécialement entre 150°C et 400°C.
- 17 - Compositions selon la revendication 16, caractérisées en ce que l'huile hydrocarbonée est choisie parmi les coupes pétrolières de caractère aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-aromatique, les coupes pétrolières de caractère naphténo-paraffinique, les coupes pétrolières de caractère paraffinique, les huiles de houille et les huiles d'origine végétale.
- 18 - Compositions selon la revendication 16 ou 17, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues en incorporant le polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH et le polymère primaire au bitume ou mélange de bitumes sous la forme d'une solution mère de ces polymères dans l'huile hydrocarbonée constituant l'agent fluxant.
- 19 - Compositions selon la revendication 18, caractérisées en ce que la solution mère renferme, en poids de



l'huile hydrocarbonée, 1 % à 20 % de polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH et 5 % à 30 % de polymère primaire.

- 20 - Compositions selon la revendication 18 ou 19, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues en mélangeant la solution mère avec le bitume ou mélange de bitumes, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, et sous agitation, puis en maintenant le mélange résultant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 120°C et 190°C, pendant une durée au moins égale à 10 minutes, en particulier allant de 10 minutes à 2 heures, pour former un produit de réaction constituant la composition bitume/polymère.
- 21 - Compositions selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisées en ce qu'elles renferment un ou plusieurs additifs non polymères susceptibles de réagir avec les groupements époxy ou COOH du polymère oléfinique portant lesdits groupements, lesdits additifs réactifs étant en particulier des amines, notamment polyamines, primaires ou secondaires, des alcools, notamment polyols, des acides, notamment polyacides, ou encore des sels métalliques, notamment composés de métaux des groupes I, II, III et VIII du Tableau Périodique des Eléments.
- 22 - Compositions selon la revendication 21, caractérisées en ce que la quantité d'additif réactif ou d'additifs réactifs qu'elles renferment, représente 0,01 % à 10 % et de préférence 0,05 % à 5 % du poids du bitume.
- 23 - Application des compositions bitume/polymère selon l'une des revendications 1 à 22, à la production de liants bitume/polymère, lesdits liants consistant en lesdites compositions utilisées telles quelles ou bien étant formés par dilution desdites compositions bitume/polymère par un bitume ou mélange de bitumes ou par une composition bitume/polymère selon l'une des revendications 1 à 22 à teneurs plus faibles en

polymère primaire et en polymère oléfinique à groupements époxy ou COOH, lesquels liants bitume/polymère sont notamment utilisables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, à la réalisation de revêtements, notamment revêtements routiers du type enduit superficiel, à la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore à la réalisation de revêtements d'étanchéité.

10

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

T/FR 97/00811

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L95/00 C09D195/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 384 254 A (BASF AG) 29 August 1990 ---	
A	WO 87 06253 A (J H DIAMOND COMPANY) 22 October 1987 see the whole document ---	1
A	FR 1 511 604 A (RAFFESTIN) 18 April 1968 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 1997

Date of mailing of the international search report

28.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
P/FR 97/00811

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0384254 A	29-08-90	NONE	
WO 8706253 A	22-10-87	US 4818367 A	04-04-89
FR 1511604 A	18-04-68	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No  
7/FR 97/00811

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08L95/00 C09D195/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 384 254 A (BASF AG) 29 Août 1990 ---	1
A	WO 87 06253 A (J H DIAMOND COMPANY) 22 Octobre 1987 voir le document en entier ---	
A	FR 1 511 604 A (RAFFESTIN) 18 Avril 1968 -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 Juillet 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28.07.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

De l'Office International No  
T/FR 97/00811

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0384254 A	29-08-90	AUCUN	
WO 8706253 A	22-10-87	US 4818367 A	04-04-89
FR 1511604 A	18-04-68	AUCUN	